

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/060969 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 69/44
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016744
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-381269
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP
特願 2002-381217
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 浩幸 (SATO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒974-8686 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内 Fukushima (JP). 渡邊 隆宏 (WATANABE, Takahiro) [JP/JP]; 〒974-8686 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内 Fukushima (JP). 松井 寛和 (MATSUI, Hirokazu) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県新治郡五里村大字上玉里 1 8-1 3 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究
- (54) 代理人: 猿渡 章雄 (ENDO, Yukio); 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 東京国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER AMIDE COPOLYMER, AND MOLDINGS AND PRODUCTION PROCESSES OF THE COPOLYMER

(54) 発明の名称: ポリエステルアミド共重合体、その成形物およびその製造方法

(57) Abstract: A polyester amide copolymer consisting of an aliphatic polyamide (A) and an aliphatic polyester (B) and having a weight-average molecular weight of 40,000 or above and a content of components having molecular weights of 10,000 or below of 10 wt% or below can be produced under strictly controlled conditions by a process which comprises (1) the step of conducting at 100 to 150 °C initial (poly)esterification and the initiation of distilling out of low-molecular components including water, (2) the step of conducting polymerization and uniform melting at 150 to 300 °C, and (3) the step of conducting the removal of oligomers and polymerization under a reduced pressure. The obtained polyester amide copolymer is excellent in biodegradability and exhibits excellent physical characteristics such as high strength and high heat resistance.

(57) 要約: 脂肪族ポリアミド (A) と脂肪族ポリエステル (B) との共重合体からなり、重量平均分子量が 4 万以上かつ分子量 1 万以下の成分量が 10 重量% 以下であるポリエステルアミド共重合体を、厳密に管理した (1) 100 ~ 150 °C での水を含む低分子量成分留出開始および初期 (ポリ) エステル化工程、(2) 150 ~ 300 °C での重合および均一熔融化工程、および (3) 減圧下でのオリゴマー除去および重合工程、を有する製造方法により製造する。得られたポリエステルアミド共重合体は、生分解性に優れ、かつ高強度・高耐熱性で代表される物理特性に優れる。

明 細 書

ポリエステルアミド共重合体、その成形物およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、生分解性を有し、且つ高強度・高耐熱性・柔軟性・成形加工性に優れたポリエステルアミド共重合体及びその製造方法に関するものである。高強度及び生分解性を有する本発明のポリエステルアミド共重合体は、繊維としては、釣糸、魚網、農業用ネットに好適である。また高強度、高耐熱性及び生分解性を有する本発明のポリエステルアミド共重合体は、インフレーション延伸法などによりフィルム成形加工性に優れ、食品などの各種物品の包装材料、ラップフィルムなどとして好適である。

背景技術

15 最近プラスチックの廃棄物処理問題が深刻化している。そこで、環境に対する配慮から、特に自然界における「非蓄積性」を特徴とする生分解性プラスチックの開発ならびに使用拡大が重大な関心事となっている。

現在までに開発された生分解性プラスチックとしては、代表的なものとして、ポリ乳酸系樹脂、ポリブチルサクシネート、ポリカプラクトンなどの脂肪族ポリエステル系樹脂があるが、これら生分解性プラスチックには、共通する欠点として、①耐熱性が低いこと、②強度が低いこと、③生分解性の制御が難しいことなどが挙げられ、必ずしも十分な用途ならびに使用の拡大が達成されていない。そこで、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミドなどの耐熱性および強度の優れるエンジニアリングプラスチックに共重合等により生分解性を付与して、主として①、②の欠点を改善しようとする試みがなされている。なかでも、脂肪族ポリアミドは、強度的に優れるだけでなく、生体内にも多く存在するアミド結合を有するため、これと従来よりも知られている生分解性プラスチックの代表である脂肪族ポリエステルとの共重合により、上記①～③の欠点を改善した生分解性プラスチックとしてのポリエステルアミド共重合体を与えることが期待されている。

30 現在までに知られているポリエステルアミド共重合体の製造のための重合方法は、以下のように大きく3種に分類される。

モノマー (M/M) 法 (重合方法-1) :

原料に全てモノマーを用い、重合反応によりポリエステルアミド共重合体を合成する方法である（例えば特開平 7-102061 号公報）。この方法は、古くから知られているが、生分解性を十分に発現させる場合にはモノマーが特定の高価な環状化合物に限定されたり、十分に耐熱性、高強度を発現できなかつたりする問題点がある。

ポリマー（P/P）法（重合方法-2）：

アミド成分とエステル成分の原料として、ともに高分子量ポリマーまたは低分子量オリゴマーを用いる方法である（例えば特開平 7-157557 号公報）。この方法は、製造するポリエステルアミド共重合体が高価になったり、生成する共重合体の分子量が低く、その分子量を増大させるために、第 3 成分を使用するなどが必要になり、更に操作が複雑になると同時にますますポリマーが高価になる。

ポリマー／モノマー（P/M）法（重合方法-3）：

脂肪族ポリアミドと脂肪族ポリエステルの一方の成分の原料はモノマーを使用し、他方の原料は高分子量ポリマーまたは低分子量オリゴマーを用いる方法である。例えばポリアミドとラクトン化合物とを原料とする方法（特開平 4-36320 号公報）が知られているが、特殊なモノマーを使用するため経済的でないという点に加えて、モノマーの作用するエステル交換時にポリマーの解重合等も促進されるため、得られるポリエステルアミド共重合体の分子量の十分な増大が得られず、強度的にも未だ不満足なものであった。例えば得られたポリエステルアミド共重合体を成形フィルムの引張強度として、 $320 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ （約 $30 \sim 40 \text{ MPa}$ ）が報告されている。また、共重合体とともに生成していると解されるポリエステル（ポリラクトン）は、クロロホルム可溶分として製品ポリエステルアミド共重合体から分離されており、製品収率的にも未だ不満足である。

25 発明の開示

本発明は、上記従来技術に鑑み、安価で、実用的に優れた耐熱性、機械強度等の物性を有するとともに、生分解性を有するポリエステルアミド共重合体、およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らの研究によれば、いずれの重合方法によるにせよ、製品ポリエステルアミド共重合体の耐熱性、機械強度等の物性の発現には、分子量特性、特に高い重合平均分子量と低分子量成分（分子量 1 万以下）の低減が、極めて重要であること、ならびにそのようなポリエステルアミド共重合体の製造のためには、上記したポリ

マー／モノマー（P／M）法（重合法－3）において、原料として、適切なポリマーとモノマーの選択を行い、且つ厳密に制御した条件下で重合を進めることが極めて有効であることが見出された。

本発明のポリエステルアミド共重合体は、上述の知見に基づき、より詳しくは、
5 脂肪族ポリアミド（A）と脂肪族ポリエステル（B）との共重合体からなり、重量平均分子量が4万以上且つ分子量1万以下の成分量が10重量%以下であるポリエステルアミド共重合体を特徴とするものである。重量平均分子量が5万以上であることが、特に好ましい。

また本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法は、脂肪族ポリアミド
10 （C）と脂肪族ポリエステル（B）のモノマーの混合物を、（1）触媒の存在下、100～150℃での水またはアルコールを含む低分子量成分を留出させながら反応を行い混合物をほぼ均一な状態にする第1工程、（2）150～300℃において混合物を均一熔融状態としながら重合反応を行う第2工程、および（3）減圧下、150～300℃でのオリゴマー除去および高重合化反応を行う第3工程に逐次付
15 すことを特徴とするものである。本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法で特に重要なのは、工程（1）で100～150℃という比較的低温で第一段エステル化に伴う水またはアルコール分を留出させながら反応を行って混合物をほぼ均一な状態にし、工程（2）で均一熔融状態となるまで重合を進め、その後工程（3）で減圧下にオリゴマー（分子量1万以下の成分）を除去し、更に重合を進め
20 るという工程結合により、生成ポリエステルアミド共重合体の解重合を抑制しつつ高重合度化し且つ強度等の物性に多大な悪影響を与えるオリゴマーの効果的な除去を可能にすることである。一旦生成したポリエステルアミド共重合体を、減圧下、その融点～融点＋150℃の温度域の熔融状態での加熱によるオリゴマー除去および重合工程に付すことも、更なるオリゴマーの除去および生成ポリエステルアミド
25 共重合体の高分子量化の観点で有効である。

また、本発明者らの研究によれば、生分解性と、機械的強度、耐熱性を代表とする物性とが調和したポリエステルアミド共重合体を得るためには、ポリエステルアミド共重合体が、それぞれのブロック平均分子鎖長を制御したブロック共重合体の形態を採り、且つ全体の分子量（本発明では溶液粘度（インヘレント粘度）で規定）を高く維持することが望ましいこと、ならびにこのようなポリエステルアミド
30 共重合体を製造するためには、原料として脂肪族ポリアミド（P）と、環状エステルの開環重合体である脂肪族ポリエステル（P）と、環状エステルまたは環状アミ

ド (M) との 3 種 (P/P/M) を用い、これらの混合物を制御された条件下でのエステル-アミド交換および縮重合反応に付す方法 (いわば P/P/M 法) が極めて有効であることも見出された。

- 上記知見に基づき本発明のポリエステルアミド共重合体は、脂肪族ポリアミドと、
5 環状エステルの開環重合体である脂肪族ポリエステルとの共重合体からなり、溶液粘度 (インヘレント粘度) が 0.7 dl/g 以上であることをも特徴とするものである。

- また、本発明のポリエステルアミド共重合体の第 2 の製造方法は、脂肪族ポリアミド (C) と、環状エステルの開環重合体である脂肪族ポリエステル (B) と、環
10 状エステル (F) または環状アミド (G) との混合物を、ポリアミドの融点と約 300℃ との間の温度で加熱溶融状態で、透明状態になるまで保持してエステル-アミド交換反応を進め、その後、より低い温度で縮重合を進めることを特徴とするものである。

- 15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のポリエステルアミド共重合体を、その製造方法における工程に従って、順次説明する。

1. 原料

(脂肪族ポリアミド (C))

- 20 本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法において用いる原料の第 1 は、脂肪族ポリアミド (C) である。この脂肪族ポリアミド (C) は、製品ポリエステルアミド共重合体を構成する脂肪族ポリアミド (A) と実質的に同一モノマーからなるものであるが、本発明の重合工程において、後記する脂肪族ポリエステル (B) のモノマーによるエステル-アミド交換反応を受けるため、製品ポリエステル
25 アミド共重合体中の脂肪族ポリアミド (A) のブロック単位よりは大なる分子量を有する。

- 具体的には、脂肪族ポリアミド (C) としては、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとの重縮合体、ラクタム類の開環重合体が用いられ、より具体的には、ポリアミド 6 (ナイロン 6)、ポリアミド 6, 6 (ナイロン 6, 6)、ポリアミド 12
30 (ナイロン 12)、ポリアミド 6, 10 (ナイロン 6, 10) あるいはこれらの共重合体または 2 種類以上の混合物 (ブレンド物) が用いられる。中でも製品ポリエステルアミド共重合体の強度特性と生分解性の調和を得るためには、ポリアミド 6、

ポリアミド6, 6あるいは、これらの共重合体が好ましく、特にポリアミド6 (ナイロン6) が好ましい。原料としての脂肪族ポリアミド (C) は、数平均分子量が500~100,000、更には10,000~50,000、特に10,000~25,000の範囲であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、
5 生成するポリエステルアミドの高分子量化が起こりにくく、また100,000を超えると重合反応に長時間を必要とし、特に第1工程および第2工程において高温が必要になり、最終生成物として、高分子量、高融点のポリエステルアミドが得られにくくなる。

(脂肪族ポリエステル (B) のモノマー)

10 本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法において用いる原料の第2は、製品ポリエステルアミド共重合体中に含まれる脂肪族ポリエステル (B) を構成するモノマーであり、好ましくは、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D)、脂肪族ジオール (E) および環状脂肪族エステル (F) からなる群より選ばれた少なくとも二種が用いられる。

15 脂肪族ジカルボン酸 (D) の具体例としては、アジピン酸、コハク酸、シュウ酸等あるいはこれらのエステル等が挙げられ、なかでも、高強度と生分解性を兼ね備えたポリエステルアミドを与え易く、且つ、工業的に安価に入手し易いことから、アジピン酸が好ましく用いられる。

脂肪族ジオール (E) の具体例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等が挙げられるが、なかでも、高強度と生分解性を兼ね備えたポリエステルアミドを与え易く、且つ、工業的に安価に入手し易いことから、1,4-ブタンジオールが好ましく用いられる。

25 環状脂肪族エステル (F) としては、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトンなどのラクトン類が用いられる。

環状脂肪族エステル (F) を用いる場合は、特開平4-36320号公報に記載されるように、他のモノマー、脂肪族ジカルボン酸もしくは脂肪族ジカルボン酸エステル (D) あるいは脂肪族ジオール (E) を用いなくてもポリエステルアミド共重合体を製造可能であるが、環状脂肪族エステル (F) のみを、脂肪族ポリエステル (B) のモノマーとして用いることは、通常、環状脂肪族エステル (F) の開環重合反応が早いため、その単独重合体である脂肪族ポリエステルが生成し、目的とするポリエステルアミドの生成反応が、ポリエステルとポリアミドとのポリマー間

でのエステル—アミド交換反応になり、高分子量体を得られにくくなる。従って、環状脂肪族エステル（F）を用いる場合にも、他のモノマーを併用することが好ましい。より好ましくは、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（D）と脂肪族ジオール（E）、あるいはこれらとエステル換算で全モノマーの50モル%以下の環状脂肪族エステル（F）との併用系が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（D）と脂肪族ジオール（E）との量比は、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（D）1モルに対して脂肪族ジオール（E）1モル超過であればよい。特に、脂肪族ジオール（E）は、工程（1）と（2）において反応物が均一な状態になるように、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（D）に対し過剰モル用いることが好ましく、1：1.1～1：1.0のモル比で用いることが更に好ましい。1.1モルより少ないと高分子量体のポリエステルアミドを得られにくく、また1.0を超えると、過剰に用いた脂肪族ジオール（E）を留去するのに長時間を要したり、ポリエステルアミドの融点が低くなる。また、これら脂肪族ポリエステル（B）のモノマーと、脂肪族ポリアミド（C）とは、エステル／アミドのモル比が原料混合物中で5/95～50/50の範囲となるような量で用いることが好ましい。エステル／アミドのモル比が5/95より小さいと生分解性が発現しにくく、50/50を超えると、機械的強度が発現しにくくなる。

2. 触媒

本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法の工程（1）は、触媒の存在下、エステルモノマーのエステル化に伴って発生する水またはアルコールを含む低分子量成分を留出する工程である。触媒は、本工程（1）におけるエステル化および引き続くエステル—アミド交換反応を促進するために使用するものであり、重縮合反応や開環重合反応によるポリエステルの製造に通常使用される触媒あるいはエステル交換反応およびエステル—アミドの交換反応に使用される触媒を用いることができる。上記触媒としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、スズ、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウムなどの金属、これら金属を含む有機金属化合物、これら金属の有機塩、これら金属の金属アルコキシド、これら金属の金属酸化物などが挙げられる。これら触媒は、水和物の形態でもよい。また、これら触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

特に好ましい触媒は、テトラブチルチタン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ジアシル第一スズ、テトラアシル第二スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズマレート、スズジオクタノエート、スズテトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラプロポキシチタネート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等である。これらは、水和物でもよい。また、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

なかでも、本発明の反応を効率的に進行させ、また高分子量ポリエステルアミドを得るために、テトラブチルチタン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等が好ましく用いられ、これらの水和物でも構わない。

これらの触媒は、エステルモノマー、すなわち脂肪族ジカルボン酸もしくは脂肪族ジカルボン酸エステル（D）または環状エステルモノマー（つまり、酸供給モノマーの合計量）1モルに対して、0.0001～1モル%、特に0.001から0.5モル%の範囲となるような量で用いることが好ましい。2種以上の触媒を用いる場合はその合計モル%が上記範囲に入ることが好ましい。

3. 製造方法

この低分子量留出開始工程（1）、すなわち本発明のポリエステルアミド製造方法の第1工程では、100～150℃、という比較的低温で、脂肪族ポリエステル（B）のモノマーの約5モル%以上、より好ましくは約10モル%以上の反応、すなわち（ポリ）エステル化を開始させ、また混合物をほぼ均一な状態にすることが好ましく、このため、100～150℃の温度領域に0.5～12時間、特に1～6時間、保持する。ほぼ均一な状態とは、エステルモノマーが均一に溶解ないし溶融し、また、脂肪族ポリアミド（C）も少なくとも部分的に溶解ないし溶融またはほぼ均一に膨潤した状態で、目視で透明性が確認される状態である。この工程は、初期の（ポリ）エステル化を開始させ、次工程（2）におけるエステルアミド交換反応を伴う重合工程との競合を抑制することが、最終的に生成するポリエステルアミド共重合体の高分子量化ならびにオリゴマーの低減のために好ましい。100℃以下では（ポリ）エステル化反応の進行が遅く、また、反応混合物がほぼ均一状態になりにくい。150℃を超過すると、エステル化反応で生成する水やアルコールの低分子物の急激な蒸発（突沸）が起ったり、エステルモノマー（特に脂肪族ジオール（E））の留出が一部起り反応混合物の組成が変化したり、エステルア

ミド交換反応も急激に起り易いために最終的に生成するポリエステルアミド共重合体の高分子量化、高融点化が起りにくい傾向がある。0.5時間未満では反応が十分に進行せず、12時間超過では反応最終的に生成するポリエステルアミド共重合体の高分子量化、高融点化が起りにくい傾向がある。この工程の（ポリ）エステル化反応率とは、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（D）と脂肪族ジオール（E）の反応により生成する水またはアルコールなどの低分子量物の量、過剰に用いた脂肪族ジオール（E）の反応により生成する水またはアルコールなどの低分子量成分の量、過剰に用いた脂肪族ジオール（E）の回収量、環状エステルモノマー（F）の残存量の分析から決定される。但し、上記条件が満たされる限り、一定温度である必要はなく、100℃から徐々に昇温して、引き続く、ポリエステル化およびエステルアミド交換反応を伴う重合工程（2）へ連続的に移行することも、工程（1）の後期における（ポリ）エステル化ならびに水またはアルコールを含む低分子量成分の除去の促進のために却って好ましい。

本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法の工程（2）は、前記工程（1）で概ねエステル化が10モル%以上進行し、対応する量の水またはアルコールを含む低分子量成分が除去されて、主として脂肪族ポリアミド（C）と、脂肪族ポリエステル（B）のモノマーのポリエステル化物と、残存のモノマーとからなる混合物を、熔融状態で保持して、エステルアミド交換反応を起しつつポリマーを均質化する実質的に第1の重合工程で、この段階で少なくとも透明な混合物熔融液状態とすることが好ましい。この工程（2）は、150～300℃、好ましくは150～280℃の温度領域で1～20時間、より好ましくは2～10時間保持するものである。完全なエステル化により生成する水を含む低分子量成分の理論量の15%以上を留出させることが好ましい。ここで、理論量は、全脂肪族ジカルボン酸または全脂肪族ジカルボン酸エステル（D）と等モルの脂肪族ジオール（E）が反応して生成する水またはアルコールに加えて、脂肪族ジオール（E）を脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（D）に対して過剰（モル）量使用しているので、その過剰量も含めて、理論量とする。または環状エステルモノマー（F）を用いる場合は、全量が反応するとし、この反応において脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（D）と脂肪族ジオール（E）を併用する場合は、全脂肪族ジカルボン酸または全脂肪族ジカルボン酸エステル（D）と等モルの脂肪族ジオール（E）から生成する水またはアルコール、加えて過剰に用いた脂肪族ジオール（E）の合計量を理論量とする。

引き続く工程（３）は、減圧下で、系に残留する水を含む低分子量成分の留出を完了させ、更に生成したポリエステルアミド共重合体の高分子量化を進めてオリゴマー（分子量１万以下の成分）を低減する工程である。系の圧力は、３００Pa以下、特に１００Pa以下、に減圧することが好ましく、温度は１００～３００℃、
5 特に１５０～２８０℃、の範囲とし、１～１００時間、特に２～８０時間、保持することが好ましい。この工程（３）において、１００Pa以下に達するまでの減圧を速やかに、より具体的には１４０分以下、好ましくは１２０分以下、更に好ましくは６０分以下の時間内に達成することが、生成するポリエステルアミド共重合体中のオリゴマーの低減に特に有効である。

10 上記工程（３）で所望の高分子量化およびオリゴマーの低減（このためには、脂肪族ポリエステル（Ｂ）のモノマーとして、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル（Ｄ）と脂肪族ジオール（Ｅ）との組合せを用いることが効果的であることが確認されている）が十分に得られない場合は、一旦工程（３）を経て得られた固形ポリマーを再度減圧下、その融点～融点＋１５０℃の温度域の溶融状態でのオリゴマー除去および重合工程に付すことが、更なる高分子量化およびオリ
15 ゴマー低減のために好ましい。この工程の減圧は、３００Pa以下、特に１００Pa以下、温度は融点～融点＋１５０℃、特に融点～融点＋１００℃の範囲とし、０．５～２００時間、特に１～１５時間保持することが好ましい。

４．ポリエステルアミド共重合体

20 上記した本発明の製造方法を経て得られる本発明のポリエステルアミド共重合体は、脂肪族ポリアミド（Ａ）と脂肪族ポリエステル（Ｂ）との共重合体からなり、重量平均分子量が４万以上且つ分子量１万以下の成分（オリゴマー）の量が１０重量％以下であることを特徴とするものである。重量平均分子量は、５万以上であることが好ましく、またオリゴマー量は、８重量％以下、更には５重量％以下、特に
25 ２重量％以下であることが好ましい。前述の記載から理解されるように、重量平均分子量が４万未満あるいはオリゴマー量が１０重量％を超えると、機械的強度、耐熱性を含む物理特性が著しく低下する。

また本発明のポリエステルアミド共重合体の改善された分子量分布は、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比で定義される分散係数（ M_w/M_n ）
30 が、好ましくは２．５未満であることでも代表される。

本発明のポリエステルアミド共重合体の耐熱性は、例えば結晶融点が１００℃以上、好ましくは１３０℃以上、であることで代表される。

本発明のポリエステルアミド共重合体の他の優れた好ましい特性には、 T_{c2} (DSC測定中、降温下での結晶化温度) が60℃以上、固有粘度 (ウペローデ粘度計を用いヘキサフルオロイソプロパノール溶媒中30℃で測定) が0.9 dl/g以上、特に1.0 dl/g以上、が挙げられる。

5 5. 第2の製造方法

本発明のポリエステルアミド共重合体の第2の製造方法について補足説明する。
(脂肪族ポリアミド)

本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法において用いる原料の第1は、脂肪族ポリアミドであり、第1の製造方法におけるものと同様である。

10 (脂肪族ポリエステル (環状エステルの開環重合体))

第2の製造方法において用いる原料の第2は、環状エステルの開環重合体である脂肪族ポリエステルであり、環状エステルの具体例としては、 β -ラクトン、 γ -ラクトン、 δ -ラクトン、 ϵ -ラクトン等のラクトン類、ならびにグリコリド (グリコール酸の環状二重体) およびラクチド (乳酸の環状二量体) 等が挙げられるが、
15 特に ϵ -ラクトンの開環重合体であるポリ- ϵ -ラクトンが好ましく用いられる。原料としての脂肪族ポリエステルは、数平均分子量が500~500,000、特に4,000~100,000の範囲であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、縮合反応時に重合度が上り難くなる。また、500,000を超えると、攪拌が困難となり易い。

20 (環状エステルまたは環状アミド)

第2の製造方法において用いる原料の第3は、環状エステルまたは環状アミドである。

環状エステルの具体例としては、上記脂肪族ポリエステルに対応するラクトン類、グリコリド類が挙げられ、環状アミドの具体例としては上記脂肪族ポリアミドの対応モノマーの好ましい例でもある、ラクタム類が挙げられる。
25

これら環状エステルまたは環状アミドは、脂肪族ポリアミドと脂肪族ポリエステル間の加熱下でのエステル-アミド交換を著しく促進して、より低温下でのエステル-アミド交換を可能にし、生成するポリエステルアミド共重合体の低分子量化を防止する作用を有する。環状エステルまたは環状アミドの作用は、脂肪族ポリエステルあるいは脂肪族ポリアミドのモノマーとの構造的近似性が寄与しているとも考えられ、この意味で最も好ましい環状エステルは ϵ -カプロラクトン、最も好ましい環状アミドは ϵ -カプロラクタムである。
30

より具体的に述べると、ポリカプロラクトンとポリアミド6とを、高温下で（特
公昭57-26688号公報）、あるいは水の存在下で加熱下に（特開平7-15
7557号公報）、エステル-アミド交換反応に付し、ポリエステルアミド共重合
5 体を製造する方法が知られている。しかし、これらのポリマー同士を反応させた系
では共重合体反応が完全に進行せず、非晶状態のDSC測定では単一の昇温結晶化
温度を示さない。さらに、ポリアミドおよびポリエステル成分の融点と比べてかな
り高い温度で反応を行うので、反応が完結するまでにエステルおよびアミド成分に
熱分解が生じ、十分な力学的強度が得られないという問題があった。

これに対し、本発明に従い、上記脂肪族ポリアミドと脂肪族ポリエステルに加え
10 て、環状エステルまたは環状アミドを共存させることにより、エステル-アミド交
換の一応の完了状態を示す透明均質液状態（これに伴い生成ポリエステルアミド共
重合体における非晶状態からの昇温過程での結晶化温度が単一化する）が比較的短
時間で得られ、その後、より低い温度で縮重合を進めることにより、全体として機
械的強度を与えるに十分な高い分子量（溶液粘度）を維持しつつ、生分解性を与え
15 るに十分な程、エステル-アミド交換を進行させたポリエステルアミド共重合体が見
出されたのである。

本発明等の知見によれば、生成ポリエステルアミド共重合体において、ポリエス
テルアミド共重合体の溶液粘度（インヘレント粘度）が0.7dl/g以上、より
好ましくは0.8dl/g以上、更に好ましくは0.9dl/g以上であることが、
20 生成ポリエステルアミド共重合体の耐熱性、機械的強度をはじめとする物理的特性
を高くする上で著しく好ましい。

上述した、生成ポリエステルアミド共重合体中における好ましい分子量ならびに
平均分子鎖長を実現できるように、上記原料成分の使用が定められる。

より具体的には、生成ポリエステルアミド共重合体中におけるポリアミド含量が
25 50～95モル%、特に60～90モル%、ポリエステル含量が5～50モル%、
特に10～40モル%となる割合が好ましく用いられる。また上記3原料（脂肪族
ポリアミド、脂肪族ポリエステルおよび環状エステルまたは環状アミド）中におい
て、脂肪族ポリアミドは、25～85モル%、特に30～81モル%、脂肪族ポリ
エステルは4.5～25モル%、特に9～20モル%、環状エステルは0.5～2
30 5モル%、特に1～20モル%、あるいは環状アミドが9～30モル%、特に9.
5～25モル%の範囲で、上記生成ポリエステルアミド共重合体中のポリアミド含
量およびポリエステル含量範囲を満たすように決定される。

本発明のポリエステルアミド共重合体の第2製造方法に従い、上記した脂肪族ポリアミド、脂肪族ポリエステル、および環状エステルまたは環状アミドを、ポリアミドの融点である約190℃と約300℃との間の温度、より好ましくは210～280℃の範囲の温度でエステルアミド交換に付す。この際、一般に（無水）酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、テトラ-*n*-ブチルチタネート等の慣用のエステル交換触媒を、上記原料の合計量100重量部に対して0.1～10重量部、特に0.2～1.0重量部の範囲で共存させる。上記温度で1～15時間、特に2～10時間、原料混合物を保持することにより、エステルアミド交換の一応の終了を示す透明均質液状態に到達する（これに伴い生成ポリエステルアミド共重合体における非晶状態からの昇温過程での結晶化温度が単一化する）。

系が、透明均質液状態に達したら系の温度を可及的速やかに、具体的には150～260℃、特に170～230℃、温度範囲（で好ましくはエステルアミド交換反応温度よりは10℃以上低く、特に20～100℃低い温度範囲）に低下させて縮重合を進める。透明均質液状態に到達後も、系をエステルアミド交換温度に止めると、ポリアミドブロックの解重合が進み、生成ポリエステルアミド共重合体の物理特性上要求される平均分子鎖長の条件が満たされなくなる。

この縮重合は、攪拌トルクが上昇し、ほぼ一定になるところまで継続される。

第2の製造方法を経て得られるポリエステルアミド共重合体は、上述したように脂肪族ポリアミドと脂肪族ポリエステルのブロック共重合体の形態をなし、数平均分子量に対応するインヘレント粘度が0.7 dl/g以上、好ましくは0.8 dl/g以上、更に好ましくは0.9 dl/g以上のものとなる。また昇温時において、10～150℃の温度範囲に単一の結晶化温度を、また150～210℃の範囲に融点を示すものとなる。

本発明のポリエステルアミド共重合体は改良された物理特性を有する生分解性プラスチックとして、例えば釣糸、魚網、農業用ネットなどの繊維製品、押出、延伸を経て食品包装材料等として有用な各種フィルム製品に成形利用され得る。

【実施例】

以下、実施例、比較例により、更に具体的に本発明を説明する。各例において、得られたポリエステルアミド共重合体については、下記物性の測定を行った。

30 (DSC測定)

メトラ社製DSC-30を用いて測定した。本装置の温度校正は、インジウム、鉛、亜鉛の融点で行った。測定は、試料の約10mgをアルミニウム製パンに入れ、

乾燥窒素気流下（10 ml / 分）、10℃ / 分の昇温および降温速度で行った。

（分子量及び分子量分布測定）

島津製作所（株）のGPCシステム装置を用いた。主要な構成器としては、ポンプはLC-9A、検出器はRID-6A、解析機はCR-4Aである。カラムは、
5 昭和電工（株）製のShodex HFIP-LGとHFIP-806Mを2本用い、40℃のオープン中で用いた。溶離液は、セントラル硝子（株）製のヘキサフルオロイソプロパノールを蒸留し、それに、関東化学（株）製トリフルオロ酢酸ナトリウム塩を5 mMの濃度で溶解したものを、1 ml / 分の流速で使用した。分子量の決定は、POLYMER LABORATORIES社製の分子量の異なる5
10 種類の標準ポリメタクリル酸メチルを用いて作成した検量線を基にして行った。測定は、試料10 mgに前述の溶離液を加え10 mlにし、試料が完全に溶解してから、GPC装置に100 μ l 注入して行った。

分子量及び分子量分布の算出は、得られたGPC曲線に対して、最大分子量成分に基づく曲線の開始点と最小分子量1,000の点を結んだベースラインを基に行
15 った。

（オリゴマー成分率測定）

上記GPCによる分子量及び分子量分布の測定において、分子量10,000以下の成分量の割合を算出し、それをオリゴマー成分率とした。

（溶液粘度測定）

20 ポリマー濃度が1重量%になる様に、溶媒としてセントラル硝子（株）製のヘキサフルオロイソプロパノールをそのままの状態で使用して、試料溶液を調製した。試料溶液をウベローデ型の溶液粘度計に加え、その粘度計を30℃に精密に制御された水浴にセットし、10分間放置後、粘度を測定した。尚、使用した粘度計は、同条件での溶媒のみの落下時間が100秒のものを使用した。

25 （熔融粘度測定）

測定前にポリマーを真空乾燥機で、減圧下、100℃で12時間処理した。そのポリマー約20 gを、ノズル径1 mm、L/D=10のキャピラリー（フラット型）を装着し、160～180℃で加熱したキャピラリー式熔融粘度測定装置（東洋精機社製キャピログラフ）のバレルに投入し、予熱5分後、プランジャーの降下
30 速度を種々変更しながら、熔融粘度を測定した。熔融粘度値は、せん断速度が122 s^{-1} での値を用いた。

（糸物性測定）

<糸の製造>

後記、実施例、比較例で合成したポリマーから、それぞれ下記のようにして糸を製造した。

各ポリマーは、紡糸する前に、真空乾燥機で減圧下100℃で12時間処理した。

- 5 紡糸は、各ポリマー約20gを、ノズル径1mm、L/D=10のキャピラリー（フラット型）を装着したキャピラリー式溶融粘度測定装置（東洋精機社製キャピログラフ）のバレルに投入し、予熱5分後、プランジャーの降下速度を5mm/分で糸を押出した。バレル、キャピラリーの温度は、糸の様子を見ながら、160℃から180℃の間として、糸の押出を行った。ノズルから押出された糸は、空冷し、
10 ノズルからの吐出速度と同速度で引き取った。

押出した糸は、次に熱を掛け延伸した。すなわち、延伸装置が設置されている恒温槽を80℃にし、試料長50mmにした糸をセットし、変形速度100%/分で、長さを6倍まで延伸した。所定の倍率まで延伸した糸は、その温度の状態で1分間固定した。

15 <測定>

上記で得られた各試料糸について、25℃、50%RHに調整した部屋に置かれた東洋ボールドウィン社製テンシロンUTM-30を用いて、引張強伸度を測定した。100mmの糸を装置に装着し、クロスヘッド速度100mm/分で測定した。この測定は5本の糸により5回行い、その平均値を用いた。

- 20 第2の製造方法により得られたポリエステルアミド共重合体については、更に以下の物性の測定を行った。

(1) 一次構造 (^{13}C -NMRによる構造解析方法)

・エステル/アミド比率

ポリエステル・ポリアミドの各カルボニル炭素ピークの大きさを比率を求める。

25 ・結合比率

- エステル結合および結合に関与しているカルボニル炭素に隣接しているメチレン炭素ピークに着目する。エステル-アミド交換反応によりアミド-エステル、エステル-アミドピークが生成したとき、それら結合に関与したカルボニル炭素に結合したメチレン炭素のピークはシフトする。元のピークとシフトしたピークとの比率
30 とエステル/アミド比率からアミド-アミド、アミド-エステル、エステル-エステル、エステル-アミド、の各結合比率を求めることが可能である。

・平均ブロック長

生成したポリラクトンアミドが1本の分子鎖として重合したと仮定し、それを先ほど求めた結合比率に当てはまるように配列した結果から求めることができる。

(2) 生分解性 (コンポスト条件下)

菱三プロダクツ社製、微生物酸化分解装置 (製品名「MODA」) を用いて測定した。すなわち、微粉化した試料 10 g を、微生物源および海砂と混合して、反応筒に充填し、58℃に保持したこの反応筒に、炭酸ガスを除去した空気を 20 ml / 分の速度で 45 日間供給する。反応筒からは、微生物分解による二酸化炭素アンモニアおよび水が反応するが、このうち、二酸化炭素のみを選択的に回収して、その量を測定し、試料中の全炭素量から発生すべき二酸化炭素量との割合を計算し、その割合が 3 % 以上のものを生分解性あり、3 % 未満のものを生分解性なしとした。

(3) 直線強度

◎試料作成

φ 3.5 mm の押出機を用い、下記の条件で径が約 0.2 mm のモノフィラメントを成形した。

- 15 ・ 押出温度 : 195℃ 及び 230℃
- ・ 冷却槽温度 : 5℃
- ・ 1 段延伸 : 4.30 倍 @ 23℃
- ・ 2 段延伸 : 1.57 倍 @ 140℃
- ・ 総延伸倍率 : 6.75 倍
- 20 ・ 熱処理および緩和 : なし

◎強度測定

得られたモノフィラメントについて、オリエンテック社製テンシロン (RTM-100 型) を用いて引張り強度を測定した。

- ・ 試験温度 : 23℃
- 25 ・ 試料長 : 300 mm
- ・ 引張り速度 : 300 mm / min

(実施例 1)

重合方法-3 (P/M 法) において 1, 4-ブタンジオール/アジピン酸モル比が 3 の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル/アミド・モル比が 30/70 のポリエステルアミドを、以下の工程により、製造した。

第 1 工程 : 攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着したガラス製反応装置に、アジピン酸 65.76 g (0.45 モル)、1, 4-ブタンジオール 121.

66 g (1.35モル)、ナイロン6118.82 g (1.05モル)、触媒として、 Sb_2O_3 、酢酸カルシウム1水和物、酢酸マンガン4水和物を加え（触媒総量はアジピン酸に対し0.073モル%）、窒素を流し、また、攪拌しながら、メタルパスの温度を100℃から150℃まで40分かけて徐々に昇温し、150℃で
5 1時間反応を続け、この間に反応混合物は粘性を示しほぼ均一状態になった。冷却した反応生成物留出管中に液体が3 g溜まっており、この成分はほとんど水であり、アジピン酸と1,4-ブタンジオールから生成する水理論量に対し約19%であった（エステル化反応が約19モル%進行したことになる）。

第2工程：常圧窒素気流中で、メタルパスの温度を150℃から240℃まで4.
10 5時間かけて段階的に昇温し、240℃に到達した後1時間反応を続けた。この間、反応混合物は均一な透明状態であり、反応生成物である水および過剰に用いた原料である。1,4-ブタンジオールおよびその他の物質からなる透明な液体を留出させ、回収した。第1工程から第2工程終了後、留出物の回収量は28.2 gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は29%で
15 あった。

第3工程：引き続き、240℃のままで、攪拌を続けながら、窒素を止め、真空ポンプで反応系を徐々に減圧にした。反応は、容器内の圧力を30分掛けて100 Pa以下にし、この状態で21時間攪拌を続けた。この間、攪拌のトルクが上昇することを確認した。所定時間後、反応系を常圧に戻し、ポリマーを取り出した。全
20 工程を通じて留出、回収した成分の総量は107.3 gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は110%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は85%であった。

得られたポリマーについて、上記各物性を測定した結果を、以下の実施例、比較例のポリマーについての結果と併せて、後記表1および2に記す。

25 (実施例2)

重合方法-3 (P/M法)において1,4-ブタンジオール/アジピン酸モル比が2の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル/アミド・モル比が30/70のポリエステルアミドを製造した。

実施例1において、アジピン酸74.53 g (0.51モル)、1,4-ブタン
30 ジオール91.92 g (1.02モル)、ナイロン6134.66 g (1.19モル)使用した以外は、実施例1と同様に第1工程、第2工程を行った。触媒総量はアジピン酸に対し0.065モル%である。

第1工程の反応の様子は実施例1に比較して僅かに透明な膨潤物が存在するほぼ均一状態であり、この工程終了時点で留出物の回収量は5 gであり、この成分はほとんど水であり、アジピン酸と1, 4-ブタンジオールから生成する水理論量に対し約27%であった(エステル化反応が約27モル%進行したことになる)。

- 5 第2工程の反応の様子は実施例1とほぼ同様であり、第1工程から第2工程終了後の留出物の回収量は26.48 gで、理論生成水分量および1, 4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は41%であった。

- 引き続き、第3工程も、容器内の圧力を45分掛けて100 Pa以下にした以外は、実施例1と同様に行った。工程を通じて留出、回収した成分の総量は164.5 gで、理論生成水分量および1, 4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は111%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は89%であった。

(実施例3)

- 15 重合方法-3 (P/M法)において1, 4-ブタンジオール/アジピン酸モル比が5の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル/アミド・モル比が30/70のポリエステルアミドを製造した。

ナイロン6を100.33 g (0.88モル) 使用した以外は、実施例1と同様に第1工程、第2工程を行った。触媒総量はアジピン酸に対し0.087モル%である。

- 20 第1工程の反応の様子は実施例1に比較して粘性が小さいほぼ均一状態であり、この工程終了時点で留出物の回収量は2.7 gであり、この成分はほとんど水であり、アジピン酸と1, 4-ブタンジオールから生成する水理論量に対し約20%であった(エステル化反応が約20モル%進行したことになる)。

- 25 第2工程の反応の様子は実施例1とほぼ同様であり、第1工程から第2工程終了後の留出物の回収量は26.5 gで、理論生成水分量および1, 4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は18%であった。

- 引き続き、第3工程も、容器内の圧力を45分掛けて100 Pa以下にした以外は、実施例1と同様に行った。全工程を通じて留出、回収した成分の総量は164.5 gで、理論生成水分量および1, 4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は109%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は89%であった。

(実施例4)

重合方法－３（Ｐ／Ｍ法）において１，４－ブタンジオール／アジピン酸モル比が１，２の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル／アミド・モル比が５０／５０のポリエステルアミドを製造した。

実施例１において、アジピン酸１３７．５１ｇ（０．９４モル）、１，４－ブタンジオール１０１．７６ｇ（１．１３モル）、ナイロン６を１０６．４８ｇ（０．９４モル）使用した以外は、同様に第１工程、第２工程を行った。触媒総量はアジピン酸に対し０．０３５モル％である。

第１工程の反応の様子は実施例１とほぼ均一状態であり、この工程終了時点で留出物の回収量は６ｇであり、この成分はほとんど水であり、アジピン酸と１，４－ブタンジオールから生成する水理論量に対し約１８％であった（エステル化反応が約１８モル％進行したことになる）。

第２工程の反応の様子は実施例１とほぼ同様であり、第１工程から第２工程終了後の留出物の回収量は３７．６ｇで、理論生成水分量および１，４－ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は７４％であった。

引き続き、第３工程も、容器内の圧力を１５分掛けて１００Ｐａ以下にした以外は、実施例１と同様に行った。全工程を通じて留出、回収した成分の総量は５２．８ｇで、理論生成水分量および１，４－ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は１０４％であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は７８％であった。

（比較例１）

第３工程において、容器内の圧力を１５０分掛けて１００Ｐａ以下にした以外は、実施例１と同様にしてポリマーを製造した。

第１工程から第２工程終了後の留出物は２３．８ｇで、理論生成水分量および１，４－ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は２５％であった。

全工程を通じて留出、回収した成分の総量は１３３．７ｇで、理論生成水分量および１，４－ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は１３７％であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は、９３％であった。

（比較例２）

重合方法－１（Ｍ／Ｍ法）により、エステル／アミド・モル比が３０／７０の組成のポリマーを製造した。

攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着したガラス製反応装置に、アジピン酸５８．３８ｇ（０．４０モル）、１，４－ブタンジオール７２．０ｇ（０．８

0 モル)、6-アミノ-n-カプロン酸 122.26 g (0.93 モル)、触媒として、 Sb_2O_3 、酢酸カルシウム 1 水和物、酢酸マンガン 4 水和物を加え、窒素を流し、また、攪拌しながら、100℃から徐々に温度を上げた。常圧窒素気流中
5 に行う重合は、メタルバスの温度を100℃から220℃まで4.5時間かけて徐々に昇温し反応を続けた。この間、150付近℃でアジピン酸と1,4-ブタンジオール
の反応生成物である水滴がフラスコの内壁に付着するのが見られた。その後、
反応生成物である水および過剰に用いた原料である1,4-ブタンジオールおよび
その他の物質からなる透明な液体を留出させ、回収した。

引き続き、220℃のままで、攪拌を続けながら、窒素を止め、真空ポンプで反
10 応系を徐々に減圧にした。初め、透明な液体が勢い良く留出し、留出が少なくなっ
てから減圧度を高め、60分後には圧力100Pa以下になり、この状態で12時
間攪拌を続けた。この間、攪拌のトルクが上昇することを確認した。所定時間後、
反応系を常圧に戻し、ポリマーを取り出した。全工程を通じて留出、回収した成分
15 の総量は92.3gで、理論生成水分量及び1,4-ブタンジオール過剰量を基準
にした回収率は109%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回
収率は、90%であった。

(比較例3)

重合方法-2 (P/P法)により、エステル/アミド・モル比が50/50の組
成のポリマーを製造した。

20 攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着したガラス製反応装置に、ポリカ
プロラクトン (商品名「TOME」グレード「P-787」;UCC製)10gと
6-ナイロン (商品名「AMILAN」グレード「CM1041-LO」;東レ
(株)製)10gと触媒として無水酢酸亜鉛 (関東化学(株)製)0.1gを投入
し、窒素気流(500ml/分)下、300℃のメタルバス中で溶融攪拌しながら
25 150分反応させた。その後、溶融反応物を窒素気流中で放冷し、ポリマーを得た。

(実施例5)

比較例1で合成したポリマーを、真空乾燥機に入れ、装置内温度150℃、10
0Pa以下で4日間処理した。ポリマーは、一部溶融した状態になり、茶色に変化
した。得られたポリマーの各物性を表2に示す。

30 (実施例6)

比較例1で合成したポリマーを、攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着
したガラス製反応装置に入れ、真空ポンプにより、装置内を100Pa以下に保持

しながら、徐々に昇温し、ポリマーが溶融し始めたら攪拌しながら、240℃で3時間反応した。この間、攪拌機のトルクは急激に上昇し、留出液を微量確認した。所定時間後、生成ポリマーを取り出した。ポリマーは、薄茶色に変化した。得られたポリマーの各物性を表2に示す。

5 [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合方法		3(P/M)	3(P/M)	3(P/M)	3(P/M)	3(P/M)	1(M/M)	2(P/P)
エステル/アミドモル比	mol/mol	30/70	30/70	30/70	50/50	30/70	30/70	50/50
ジオール/ジカルボン酸モル比	mol/mol	3.0	2.0	5.0	1.2	3.0	2.0	
第1工程								
温度	℃	100~150	100~150	100~150	100~150	100~150	100~220	300
時間	h	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	4.5	2.5
エステル化反応率	モル%	19	27	20	18	19	—	—
第2工程								
温度	℃	150~240	150~240	150~240	150~240	150~240		
時間	h	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5		
留出分回収率	%	29	41	18	74	29	—	
第3工程								
温度	℃	240	240	240	240	240	220	
100Pa以下までの時間	min	30	15	45	15	150	60	
減圧度	Pa	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	
時間	h	21	21	21	21	21	12	
全留出分回収率	%	110	111	109	104	137	109	
ポリマー回収率	%	85	89	89	78	93	90	—
ポリマー状態		薄緑色	薄緑色	薄緑色	薄緑色	薄緑色	薄黄色	薄黄色
ポリマー物性								
T _m	℃	146	156	136	150	135	122	184
T _{c2}	℃	91	102	97	98	82	80	150
固有粘度	dl/g	1.20	1.17	1.00	1.20	0.88	0.76	0.67
分子量								
M _n		58,000	51,000	55,000	53,700	25,600	19,600	13,000
M _w		103,000	94,400	93,000	97,400	63,300	59,300	36,700
M _w /M _n		1.8	1.9	1.7	1.8	2.5	3.0	2.8
オリゴマー分量	%	0.7	1.7	1.7	2.5	11.5	13.2	20.3
糸物性								
紡糸温度	℃	180	170	160	160	160	160	紡糸不可
糸径	μm	162	159	170	260	250	278	
最大点応力	MPa	481	359	320	225	175	162	
最大点伸度	%	77	98	113	151	77	80	

[表 2]

		比較例 1	実施例 5	実施例 6
後処理				
減圧度	Pa		100以下	100以下
温度	°C		150	240
時間	h		96	3
ポリマー物性				
Tm	°C	135	122	115
Tc2	°C	82	76	95
固有粘度	dl/g	0.92	1.17	2.31
分子量				
Mn		25,600	26,500	29,300
Mw		63,300	139,000	193,800
Mw/Mn		2.5	5.3	6.6
オリゴマー分量	%	11.5	6.9	8.1
糸物性				
紡糸温度	°C	160	160	160
糸径	μm	250	300	330
最大点応力	MPa	175	228	327
最大点伸度	%	77	84	46

以下、本発明のポリエステルアミドの第2の製造方法（すなわちP/P/M法）の実施例、比較例を示す。

5 (実施例 1 1)

反応容器中に、ナイロン6、ポリカプロラクトンおよびε-カプロラクトンを、70:21:9モル比で投入し、窒素雰囲気中、220°Cに保持し、その後260°Cまで設定温度を上げた。ナイロン6の熔融後、徐々に攪拌速度を上げ、更に270°Cまで系の温度を上昇させた後、全仕込量100重量部に対し0.5重量部の酢酸亜鉛（触媒）を添加して、エステルアミド交換反応を開始した。

270°Cで反応を続け、約6時間経過後に系内が白濁状態から透明均質化状態まで変化したので、エステルアミド交換の終了と判定し、攪拌継続下、系を220°Cまで温度降下させた。この温度で約10時間縮重合を継続し、その後冷却することにより、本発明のポリエステルアミド共重合体を得た。

15 得られたポリエステルアミド共重合体は、融点=180°C、昇温結晶化温度=27°C（単一）、ポリアミドブロックにおける平均分子鎖長=5.7、ポリエステルブロックにおける平均分子鎖長=1.4、インヘレント粘度（ η_{inh} ）=1.0 dl/gを示した。また58°C、45日間の微生物酸化条件下でのコンポスト処理により約15%の炭酸ガスの発生率を示し、生分解性有りと判定された。更に径約0.2 mmのモノフィラメントを形成して、直線引張り強度を測定したところ、670 MPaの値を示した。

ポリエステルアミド共重合体の製造の概要および特性測定結果を、以下の実施例、比較例についての結果とまとめて、後記表 3 に示す。

(実施例 1 2)

270℃でのエステルアミド交換反応を、約 6 時間での透明液状態の到達後、
5 更に 4 時間継続する以外は、実施例 1 1 と同様にしてポリエステルアミド共重合体を製造し、物性測定を行った。

その結果、ポリアミドのインヘレント粘度および平均分子鎖長の低下が認められ、モノフィラメントの直線引張り強度も 320 MPa と低下したが、それでも、従来法により得られたレベル（後記比較例 3 によれば 55 MPa）に比べれば、かなり
10 高い強度が得られた。

(実施例 1 3)

原料として、ナイロン 6、ポリカプロラクトンおよびε-カプロラクタムを、4
9 : 30 : 21 のモル比で用い、エステルアミド交換反応を温度 300℃で 1、
3 時間行う以外は、実施例 1 1 と同様にして、ポリエステルアミド共重合体を製造
15 し、物性を測定した。

(比較例 1 1)

原料として、ナイロン 6、ポリカプロラクトンおよびε-カプロラクトンを、5
0 : 35 : 15 のモル比で用い、220℃での縮重合反応を行わない以外は、実施
例 1 と同様にして、ポリエステルアミド共重合体を製造し、物性を測定した。

20 (比較例 1 2)

市販のナイロン 6（ユニチカ社製「A1020BRL」）を用いて、比較のための物性測定を行った。融点、インヘレント粘度、直線強度等は、実施例のポリエステルアミド共重合体よりも若干高い値を示したが、コンポスト処理における炭酸ガス発生量は 0%であり、生分解性は全く認められなかった。

25 (比較例 1 3)

原料として、ナイロン 6、ポリカプロラクトンおよびε-カプロラクトンを、7
0 : 30 のモル比で用い、エステルアミド交換反応を温度 280℃で 2 時間行い、
220℃での縮重合反応を行わない以外は、実施例 1 1 と同様にして、ポリエステ
ルアミド共重合体を製造し、物性を測定した。

30 得られたポリエステルアミド共重合体は、DSC 昇温時に 13℃と 21℃にそれぞれ結晶化温度のピークを示し、エステルアミド交換反応が不十分であることを示すとともに、直線引張り強度も 55 MPa とかなり低い値を示した。

(比較例 14)

- 特開平 7-157557 号公報の記載に準じて、P/P 法によりポリエステルアミドを製造した。すなわち、原料として、ナイロン 6、ポリカプロラク톤を 70 : 30 のモル比で投入し、そこへ水 4 重量部および触媒 0.5 重量部を添加した。
- 5 窒素雰囲気下で 270℃まで加熱し、攪拌しながら 4 時間反応を行った。その後、装置内雰囲気を減圧状態にし、水を留出させ、十分にトルクが上がったところで常圧に戻し、排出した後に熔融反応物を放冷して、共重合体を得た。

上記実施例および比較例の結果は、まとめて次の表 3 に示す。

[表 3]

ポリエステルアミド共重合体の製造および評価

重合法	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
アミド/エステル比 (モル/モル)	P/P/M	P/P/M	P/P/M	P/P/M		P/M	P/P
70/30	70/30	70/30	70/30	50/50	100/-	70/30	70/30
仕込み							
6 ナイロン	70	70	49	50	100	70	70
ポリカプロラク톤	21	21	30	35		0	30
ε-カプロラク톤	9	9	0	15		30	0
ε-カプロラクタム	0	0	21	0		0	0
交換反応							
反応温度(℃)	270	270	300	270		280	270
反応時間(時間)	6	10	1.3	6		2	4
縮重合反応@220℃(時間)	10	10	10	なし		なし	なし
融点(℃)	184	165	178	165	225	187	189
昇温結晶化温度(℃)	27	24	27	22	64	13,21	12,20
平均アミド長	5.7	3.4	5.1	3.3		4.5	5.8
平均エステル長	1.4	1.4	1.2	3.1		1.6	2.8
生分解性 (コンポスト条件下)	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり
溶液粘度 (インヘレント粘度: η_{inh})	1.0	0.7	0.9	0.5	1.8	0.5	0.5
直線強度 (MPa)	670	320	370	70	830	55	50

10

産業上の利用可能性

- 上述したように、本発明によれば、生分解性に優れ、且つ高強度・高耐熱性で代表される物理特性に優れるとともに、成形性にも優れ、釣糸、魚網および農業用ネットをはじめとする繊維製品、ならびに食品をはじめとする各種内容物の包装材料として優れた適性を示すポリエステルアミド共重合体ならびにその製造方法が提供される。
- 15

請求の範囲

1. 脂肪族ポリアミド (A) と脂肪族ポリエステル (B) との共重合体からなり、
重量平均分子量が 4 万以上且つ分子量 1 万以下の成分量が 10 重量%以下である
5 ポリエステルアミド共重合体。
2. 結晶融点が 100℃以上である請求の範囲第 1 項に記載のポリエステルアミド
共重合体。
- 10 3. 脂肪族ポリアミド (C) と、脂肪族ポリエステル (B) のモノマーとの熔融共
重合により得られた請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のポリエステルアミド
共重合体。
4. 脂肪族ポリアミド (C) がポリアミド 6 である請求の範囲第 3 項に記載のポリ
15 エステルアミド共重合体。
5. 脂肪族ポリエステル (B) のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジ
カルボン酸エステル (D)、脂肪族ジオール (E) および環状脂肪族エステル
(F) からなる群より選ばれた少なくとも二種である請求の範囲第 3 項または第
20 4 項に記載のポリエステルアミド共重合体。
6. 脂肪族ポリエステル (B) のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジ
カルボン酸エステル (D) と脂肪族ジオール (E) の組み合わせからなる請求の範
25 囲第 5 項に記載のポリエステルアミド共重合体。
7. 脂肪族ポリアミドと、環状エステルの開環重合体である脂肪族ポリエステルと
の共重合体からなり、溶液粘度 (インヘレント粘度) が 0.7 dl/g 以上であ
る請求の範囲第 1 項に記載のポリエステルアミド共重合体。
- 30 8. 脂肪族ポリアミドがポリアミド 6 である請求の範囲第 7 項に記載のポリエス
テルアミド共重合体。

9. 環状エステルが ϵ -カプロラクトンである請求の範囲第7項または第8項に記載のポリエステルアミド共重合体。
10. ポリアミドブロックにおける平均分子鎖長が3～10の範囲であり、脂肪族
5 ポリエステルブロックの平均分子鎖長より大である請求の範囲第7項～第9項のいずれかのポリエステルアミド共重合体。
11. (ポリ) エステルブロックの平均分子鎖長が1～2の範囲内にある請求の範囲第10項に記載のポリエステルアミド共重合体。
- 10 12. 融点が160℃以上である請求の範囲第7項～第11項のいずれかのポリエステルアミド共重合体。
13. 非晶状態からの昇温過程で単一の結晶化温度を示す請求の範囲第12項に記載のポリエステルアミド共重合体。
- 15 14. 請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載のポリエステルアミド共重合体の成形物。
- 20 15. モノフィラメント繊維、マルチフィラメント繊維、シート、フィルムおよび射出成形容器のいずれかである請求の範囲第14項に記載の成形物。
16. 脂肪族ポリアミド(C)と脂肪族ポリエステル(B)のモノマーの混合物を、
(1) 触媒の存在下、100～150℃での水またはアルコールを含む低分子量
25 成分を留出させながら反応を行い、混合物をほぼ均一な状態にする第1工程、
(2) 150～300℃において混合物を均一熔融状態としながら重合反応を行う第2工程、および(3) 減圧下、150～300℃でのオリゴマー除去および高重合化反応を行う第3工程、に逐次付すことを特徴とする、ポリエステルアミド共重合体の製造方法。
- 30 17. 一旦工程(3)を経て得られた固形ポリマーを再度減圧下、その融点～融点+150℃の温度域の熔融状態でのオリゴマー除去および重合工程に付す請求の

範囲第 16 項に記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

18. 脂肪族ポリアミド (C) がポリアミド 6 である請求の範囲第 16 項または第 17 項に記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

5

19. 脂肪族ポリエステル (B) のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D)、脂肪族ジオール (E) および環状脂肪族エステル (F) からなる群より選ばれた少なくとも二種である請求の範囲第 16 項～第 18 項のいずれかに記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

10

20. 脂肪族ポリエステル (B) のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D) と脂肪族ジオール (E) の組み合わせからなる請求の範囲第 19 項に記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

15 21. 脂肪族ポリアミドと、環状エステルの開環重合体である脂肪族ポリエステルと、環状エステルまたは環状アミドとの混合物を、ポリアミドの融点と約 300℃との間の温度で加熱溶融状態で、透明状態になるまで保持してエステルアミド交換反応を進め、その後、より低い温度で縮重合を進めることを特徴とするポリエステルアミド共重合体の製造方法。

20

22. 脂肪族ポリアミドがポリアミド 6 であり、環状エステルが ϵ -カプロラクトンであり、環状アミドが、 ϵ -カプロラクタムである請求項 8 のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G69/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G69/00-69/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-157557 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology, Unitika Ltd.), 20 June, 1995 (20.06.95), Claim 1; Par. Nos. [0006], [0019]; examples (Family: none)	1, 2, 7-9, 22 3-5, 10-19
Y	JP 4-36320 A (Kao Corp.), 06 February, 1992 (06.02.92), Claims; page 2, upper right column, 1st line from the bottom to page 3, upper left column, line 12 (Family: none)	3-5, 10-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 March, 2004 (09.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16744

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-15 and 22 relate to a polyester amide copolymer having a weight-average molecular weight of 40,000 or above and a content of components having molecular weights of 10,000 or below of 10 wt% or below.

Claims 16-20 relate to a process for the production of a polyamide copolymer which comprises melt-polymerizing an aliphatic polyamide with monomers for an aliphatic polyester and subjecting the resulting mixture to polymerization under a reduced pressure to enhance the degree of polymerization.

Claim 21 relates to a process for the production of a polyester amide copolymer which comprises subjecting a mixture comprising an aliphatic polyamide, an
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16744

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

aliphatic polyester, and a cyclic ester or amide to melt polymerization and subjecting the resulting mixture to polycondensation at a lowered temperature.

The invention of claim 1 is disclosed in JP7-157557 A cited in Box C, thus lacking novelty. The three groups of inventions are therefore not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G69/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G69/00-69/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-157557 A (工業技術院長, ユニチカ株式会社) 1995.06.20, 請求項1, 【0006】, 【0019】実 施例 (ファミリーなし)	1, 2, 7- 9, 22
Y		3-5, 10-19
Y	JP 4-36320 A (花王株式会社) 1992.02.06, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄下から1行 -第3頁左上欄12行 (ファミリーなし)	3-5, 10-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.03.2004

国際調査報告の発送日

23.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-15, 22は、重量平均分子量が4万以上、分子量1万以下の成分が10重量%以下であるポリエステルアミド共重合体に関する。

請求の範囲16-20は、脂肪族ポリアミドと脂肪族ポリエステルモノマーとを熔融重合させた後、減圧下に高重合化反応を行うポリアミド共重合体の製造方法に関する。

請求の範囲21は、脂肪族ポリアミドと脂肪族ポリエステルと環状エステル又はアミドとの混合物を熔融重合の後、より低い温度で重縮合を行うポリエステルアミド共重合体の製造方法に関する。

請求の範囲1はC欄に示すようにJP7-157557Aに開示されており新規でないから、上記の3つの発明群は単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。